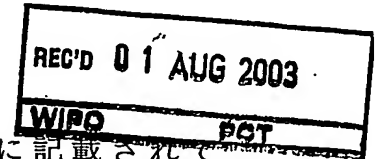


Rec'd PCT/PTO 21 DEC 2004
PCT/JP 03/07423

11.06.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 6月24日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-182418
[ST. 10/C]: [JP2002-182418]

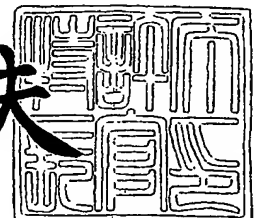
出 願 人
Applicant(s): 旭電化工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3056767

【書類名】 特許願

【整理番号】 AA0221

【提出日】 平成14年 6月24日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C08K 5/49

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県さいたま市白幡 5 丁目 2 番 1 3 号 旭電化工業株式会社内

【氏名】 車谷 治樹

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県さいたま市白幡 5 丁目 2 番 1 3 号 旭電化工業株式会社内

【氏名】 八巻 章浩

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県さいたま市白幡 5 丁目 2 番 1 3 号 旭電化工業株式会社内

【氏名】 木村 凌治

【特許出願人】

【識別番号】 000000387

【氏名又は名称】 旭電化工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100076532

【弁理士】

【氏名又は名称】 羽鳥 修

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013398

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9711274

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 難燃剤組成物及び該組成物を含有した難燃性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記 (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分及び (D) 成分を必須成分とする難燃剤組成物。

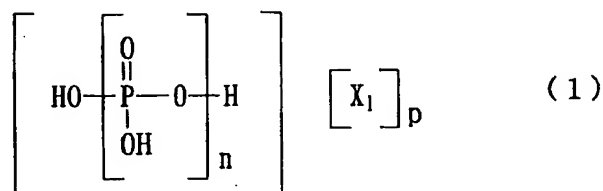
(A) 成分：下記一般式 (1) で表されるリン酸塩化合物 (a)

(B) 成分：下記一般式 (3) で表されるリン酸塩化合物 (b)

(C) 成分：二酸化ケイ素又は金属酸化物

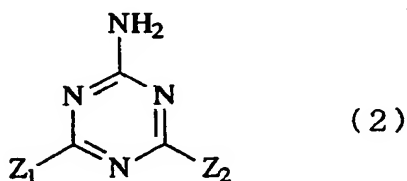
(D) 成分：高級脂肪族カルボン酸、高級脂肪族カルボン酸塩、脂肪酸アミド系化合物、一価又は多価アルコールと高級脂肪族カルボン酸とのエステルから選ばれる少なくとも 1 種

【化 1】



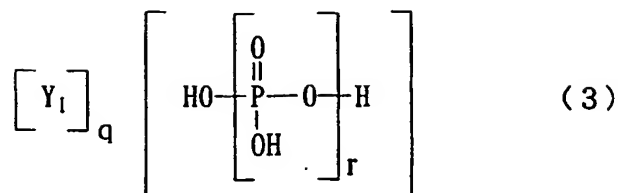
(式中、n は 1～100 の数を示し、X₁ はアンモニア又は下記 (2) で表されるトリアジン誘導体であり、0 < p ≤ n + 2 を示す。)

【化 2】



(式中、Z₁ 及び Z₂ は同一でも異なってもよく、-NR₅R₆ 基 [ここで R₅、R₆ は同一又は異なって水素原子、炭素原子数 1～6 の直鎖もしくは分岐のアルキル基もしくはメチロール基]、水酸基、メルカプト基、炭素数 1～10 の直鎖もしくは分岐のアルキル基、炭素原子数 1～10 の直鎖もしくは分岐のアルコキシ基、フェニル基及びビニル基からなる群より選ばれる基である。)

【化3】



(式中、 r は1～100を示し、 Y_1 は $[R_1R_2N(CH_2)_mNR_3R_4]$ 、ピペラジン又はピペラジン環を含むジアミンであり、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 はそれぞれ水素原子、炭素原子数1～5の直鎖又は分岐のアルキル基であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は同一の基であっても異なってもよく、 m は1～10の整数であり、 $0 < q \leq r + 2$ を示す。)

【請求項2】 上記一般式(1)で表される(A)成分と上記一般式(3)で表される(B)成分の配合比率(質量基準)が、(A)成分/(B)成分=20/80～60/40で、かつ(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して(C)成分を0.01～10質量部、(D)成分を0.01～10質量部配合してなる請求項1記載の難燃剤組成物。

【請求項3】 上記(A)成分として、上記一般式(1)における n が2、 p が2、 X_1 がメラミン(Z_1 と Z_2 が $-NH_2$)であるピロリン酸メラミンを用いる請求項1又は2記載の難燃剤組成物。

【請求項4】 上記(B)成分として、上記一般式(3)における q が1、 Y_1 がピペラジンであるポリリン酸ピペラジンを用いる請求項1、2又は3記載の難燃剤組成物。

【請求項5】 上記ポリリン酸ピペラジンがピロリン酸ピペラジンである請求項4記載の難燃剤組成物。

【請求項6】 上記(C)成分が二酸化ケイ素である請求項1～5のいずれかに記載の難燃剤組成物。

【請求項7】 上記(C)成分である二酸化ケイ素が疎水化シリカである請求項6記載の難燃剤組成物。

【請求項8】 上記(D)成分がステアリン酸である請求項1～7のいずれかに記載の難燃剤組成物。

【請求項 9】 合成樹脂に対して、上記請求項 1～8 のいずれかに記載の難燃剤組成物を含有させることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項 10】 上記合成樹脂 100 質量部に対して、上記難燃剤組成物 5～50 質量部を含有させる請求項 9 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 11】 上記合成樹脂がポリオレフィン系樹脂である請求項 9 又は 10 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 12】 上記ポリオレフィン系樹脂がポリプロピレン系樹脂又はポリエチレン系樹脂である請求項 11 記載の難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、難燃剤各成分を混合、粉碎した際の二次凝集が起こりにくい難燃剤組成物及び該難燃剤組成物を用いた難燃性樹脂組成物に関し、より詳細には、特定の構造を有するリン酸塩化合物 2 種、二酸化ケイ素又は金属酸化物、及び高級脂肪酸、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸アミド系化合物又は一価又は多価アルコールと高級脂肪族カルボン酸とのエステルから選ばれる少なくとも 1 種をワンパックにして難燃剤組成物とすることにより、二次凝集を抑えられ、さらに合成樹脂に該難燃剤組成物を配合することで、燃焼時に有害なガスを発生するハロゲン系難燃剤を用いることなく、優れた難燃性を有する合成樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

従来、合成樹脂は優れた化学的、機械的特性により建材、自動車部品、包装用資材、農業用資材、家電製品のハウジング材、玩具等に広く用いられている。しかし、多くの合成樹脂は可燃性物質であり、用途によっては難燃化が不可欠であった。そして、難燃化方法としてはハロゲン系難燃剤、赤燐やポリリン酸アンモニウム等のポリリン酸系難燃剤からなる無機リン系難燃剤、トリアリールリン酸エステル化合物に代表される有機リン系難燃剤、金属水酸化物や難燃助剤である酸化アンチモン、メラミン化合物を単独又は組み合わせて用いることが広く知られている。

【0003】

例えば、特開平8-176343号公報には、樹脂に対して、ポリリン酸アンモニウム、多価水酸基含有化合物、トリアジン環含有化合物及び金属水酸化物を含有する難燃性合成樹脂組成物が開示されている。また、米国特許3936416号公報及び米国特許4010137号公報には、樹脂に対してメラミンピロホスフェート及び（ペンタ〜トリペンタ）エリスリトールを含有する難燃性合成樹脂組成物が開示されている。また、特開平11-152402号公報には、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、メラミンピロホスフェート及び芳香族ホスフェート・オリゴマーを含有する難燃性合成樹脂組成物が開示されている。さらに、米国特許4278591号公報及び米国特許5618865号公報には、PBT等のポリマーの難燃化にメラミンピロホスフェート及び他のリン化合物が有効であることが記載されている。また、特開平10-183124号公報には、メラミン、無水リン酸及びピペラジン水和物から得られる難燃剤が記載されている。しかしながら、これらの難燃化効果は未だ不十分であり、少ない配合量で優れた難燃性を付与する難燃剤が望まれていた。

【0004】

また、USP45899375号公報には、樹脂に対して、メラミンピロホスフェート、ピロリン酸ピペラジン及び二酸化ケイ素を含有させた難燃性樹脂組成物が開示されている。二酸化ケイ素を添加することにより、ある程度の凝集防止効果はあるものの、長期保存には問題があり、さらに安定性に優れた難燃剤組成物が求められていた。

【0005】

従って、本発明の目的は、二次凝集がなく、さらに合成樹脂に配合したとき、燃焼時に有害なガスを発生するハロゲン系難燃剤を用いることなく、少量の難燃剤で優れた難燃性を付与することのできる難燃剤組成物及び該難燃剤組成物を含有してなる難燃性樹脂組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、懸かる現状に鑑み鋭意検討を重ねた結果、特定の構造を持つリ

ン酸塩化合物 (a)、リン酸塩化合物 (b)、二酸化ケイ素又は金属酸化物、及び高級脂肪族カルボン酸、高級脂肪族カルボン酸金属塩、高級脂肪酸アミド系化合物、一価又は多価アルコールと高級脂肪族カルボン酸とのエステルから選ばれる少なくとも1種を配合することで、二次凝集することなく、合成樹脂に優れた難燃性を付与することのできる難燃剤組成物が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0007】

すなわち、本発明は、下記 (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分及び (D) 成分を必須成分とする難燃剤組成物。

(A) 成分：下記一般式 (1) で表されるリン酸塩化合物 (a)

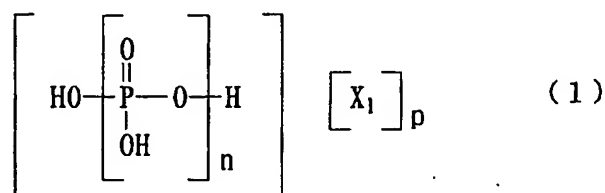
(B) 成分：下記一般式 (3) で表されるリン酸塩化合物 (b)

(C) 成分：二酸化ケイ素又は金属酸化物

(D) 成分：高級脂肪族カルボン酸、高級脂肪族カルボン酸塩、脂肪酸アミド系化合物、一価又は多価アルコールと高級脂肪族カルボン酸とのエステルから選ばれる少なくとも1種

【0008】

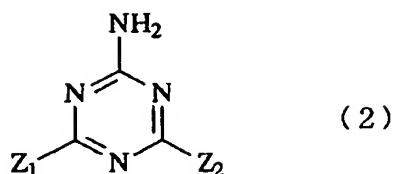
【化4】



(式中、nは1～100を示し、X₁はアンモニア又は下記 (2) で表されるトリアジン誘導体であり、0 < p ≤ n + 2を示す。)

【0009】

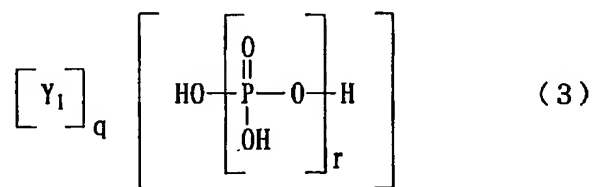
【化5】



(式中、 Z_1 及び Z_2 は同一でも異なってもよく、 $-\text{NR}_5\text{R}_6$ 基〔ここで R_5 、 R_6 は同一又は異なった水素原子、炭素数1～6の直鎖もしくは分岐のアルキル基もしくはメチロール基〕、水酸基、メルカプト基、炭素原子数1～10の直鎖もしくは分岐のアルキル基、炭素原子数1～10の直鎖もしくは分岐のアルコキシ基、フェニル基及びビニル基からなる群より選ばれる基である。)

【0010】

【化6】



(式中、 r は1～100を示し、 Y_1 は $[\text{R}_1\text{R}_2\text{N}(\text{CH}_2)_m\text{NR}_3\text{R}_4]$ 、ピペラジン又はピペラジン環を含むジアミンであり、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 はそれぞれ水素原子、炭素原子数1～5の直鎖又は分岐のアルキル基であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は同一の基であっても異なってもよく、 m は1～10の整数であり、 $0 < q \leq r + 2$ を示す。)

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の難燃剤組成物及び該組成物を含有した難燃性合成樹脂組成物について詳述する。

【0012】

本発明で用いられる上記一般式(1)で表されるリン酸塩化合物としては、リン酸に対するアンモニア又はトリアジン誘導体の塩が挙げられる。

【0013】

上記一般式(2)における Z_1 及び Z_2 で表される炭素数1～10の直鎖又は分岐のアルキル基又はアルコキシ基としては、メチル、エチル、プロピル、イソブ

ロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、第三アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、イソヘプチル、第三ヘプチル、*n*-オクチル、イソオクチル、第三オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシル等が挙げられ、アルコキシ基としては、これらアルキル基から誘導される基が挙げられる。

【0014】

該トリアジン誘導体の具体的な例としては、メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、アクリルグアナミン、2, 4-ジアミノ-6-ノニル-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-ハイドロキシー-1, 3, 5-トリアジン、2-アミノ-4, 6-ジハイドロキシー-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-メトキシー-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-エトキシー-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-プロポキシー-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-イソプロポキシー-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-メルカプト-1, 3, 5-トリアジン、2-アミノ-4, 6-ジメルカプト-1, 3, 5-トリアジン等が挙げられる。

【0015】

本発明で好ましく使用される上記一般式(1)で表されるリン酸塩化合物としては、リン酸とメラミンの塩又はポリリン酸アンモニウム化合物が挙げられる。リン酸とメラミンの塩は次の方法によって得ることができる。例えばピロリン酸メラミン塩の場合は、ピロリン酸ナトリウムとメラミンを任意の反応比率で塩酸を加えて反応させ、水酸化ナトリウムで中和させてピロリン酸メラミンが得られる。本発明で好ましく使用されるリン酸メラミン塩化合物の具体的な例としては、例えばオルトリン酸メラミン塩、ピロリン酸メラミン塩、その他のポリリン酸メラミン塩等が挙げられる。

【0016】

また、ポリリン酸アンモニウム化合物は、ポリリン酸アンモニウム単体もしくは該ポリリン酸アンモニウムを主成分とする化合物である。該ポリリン酸アンモニウムとしては市販品を使用することができ、市販品としては、ヘキスト社製のエキソリット-422、エキソリット-700、モンサント社製のフォスフェ

クーP/30、フォスチクーP/40、住友化学(株)社製のスミセーフP、チッソ(株)社製のテラージュース10、テラージュース20を挙げることができる。

【0017】

また、該ポリリン酸アンモニウムを主成分とする化合物としては、該ポリリン酸アンモニウムを熱硬化性樹脂で被覆もしくはマイクロカプセル化したものやメラミンモノマーや他の含窒素有機化合物等で該ポリリン酸アンモニウム表面を被覆したもの、界面活性剤やシリコン処理を行ったもの、ポリリン酸アンモニウムを製造する過程でメラミン等を添加し、難溶化したものがある。

【0018】

該ポリリン酸アンモニウムを主成分とする化合物の市販品としては、ヘキスト社製のエキソリット-462、住友化学(株)社製のスミセーフPM、チッソ(株)社製のテラージュースC60、テラージュースC70、テラージュースC80等が挙げられる。

【0019】

本発明で用いられる上記一般式(3)で表されるリン酸塩化合物としては、リン酸に対するジアミン又はピペラジンの塩である。

【0020】

上記一般式(3)における Y_1 で表されるジアミンとしては、具体的にN, N, N', N'-テトラメチルジアミノメタン、エチレンジアミン、N, N'-ジメチルエチレンジアミン、N, N'-ジエチルエチレンジアミン、N, N-ジメチルエチレンジアミン、N, N-ジエチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-ジエチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、1, 2-プロパンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、ピペラジン、trans-2, 5-ジメチルピペラジン、1, 4-ビス(2-アミノエチル)ピペラジン、1, 4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン等が挙げられ、全て市販品を用いることがで

きる。

【0021】

本発明で好ましく使用される上記一般式(3)で表されるリン酸塩化合物としては、リン酸とピペラジンの塩が挙げられる。リン酸とピペラジンの塩は、次の方法によって得ることができる。例えばピロリン酸ピペラジン塩の場合は、ピペラジンとピロリン酸を水中又はメタノール水溶液中で反応させて、水難溶性の沈殿として容易に得られる。本発明で使用される好ましいリン酸ピペラジン化合物としては、具体的にはオルソリン酸ピペラジン塩、ピロリン酸ピペラジン塩、その他のポリリン酸ピペラジン塩等が挙げられる。但し、ポリリン酸ピペラジン塩の場合、リン酸はオルトリン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸、その他のポリリン酸の混合物からなるポリリン酸とピペラジンから得られた塩でもよく、原料のポリリン酸の構成は特に限定されない。

【0022】

上記リン酸塩化合物(a)と上記リン酸塩化合物(b)の好ましい配合比率(質量基準)としては、 $(a)/(b) = 20/80 \sim 60/40$ が好適であり、 $(a)/(b) = 30/70 \sim 50/50$ がさらに好ましい。

【0023】

また、本発明で使用する上記一般式(1)で表されるリン酸塩化合物(a)及び上記一般式(3)で表されるリン酸塩化合物(b)は、各々平均粒径 $100\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下のものが好適である。リン酸塩化合物の平均粒径が $100\mu\text{m}$ より大きい場合には樹脂に対する分散性が悪くなり、高度な難燃性を得ることができないことがあるばかりか、成形樹脂の機械的強度の低下をもたらす場合がある。

【0024】

しかしながら、上記のように難燃性を向上させるために粒径を小さくすることにより、(A)成分及び(B)成分が二次凝集を起こすことがある。この二次凝集を防ぐ目的として、さらに(C)成分として二酸化ケイ素又は金属酸化物を配合する。

【0025】

本発明で使用される (C) 成分の金属酸化物としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ジルコニウム、酸化バリウム、二酸化錫、二酸化鉛、酸化アンチモン、酸化モリブデン、酸化カドミウム等の金属酸化物等が挙げられる。(C) 成分としては特に二酸化ケイ素が好ましく使用される。但し、二酸化ケイ素は種々の方法により表面処理を行ってもよい。シリカの種類としては、乾式法シリカ、湿式法シリカがあり、市販品としては日本アエロジル (株) 製「AEROSIL」、トクヤマ (株) 製「レオシール」、「トクシール」、塩野義製薬 (株) 製「カープレックス」、富士シリシア (株) 製「サイリシア」、水澤化学工業 (株) 製「ミズカシル」等が挙げられる。これらの中でも化学的に表面を CH_3 グループで覆って疎水化した二酸化ケイ素は特に好ましく使用され、市販品としては、日本アエロジル (株) 社製の「AEROSIL R972」、「AEROSIL R974」、「AEROSIL R972V」、「AEROSIL R972CF」等が挙げられる。

【0026】

上記 (C) 二酸化ケイ素又は金属酸化物の添加量は、(A) 成分及び (B) 成分の合計 100 質量部に対して、好ましくは 0.01~10 質量部、さらに好ましくは 0.1~5 質量部使用される。0.01 質量部未満の使用では添加した効果が発現されず、10 質量部を超えて使用すると樹脂の物性を低下させるため好ましくない。

【0027】

また、上記 (C) 成分の凝集防止効果を持続させるために、さらに本発明では (D) 成分を配合させる。(D) 成分の高級脂肪族カルボン酸としては、ラウリン酸、ミリスチル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキン酸、ベヘニン酸又はアルケニルコハク酸無水物等が挙げられる。高級脂肪族カルボン酸の金属塩としては、ラウリン酸亜鉛、ラウリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸アルミニウム又はステアリン酸バリウム等が挙げられる。高級脂肪酸アミド系化合物としては、ラウリン酸アミド、ミスチリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘン酸アミド、エルカ酸アミド、モンタン酸アミド、

ステアリルエルカ酸アミド、オレイルパルミチン酸アミド、メチレンビス（ステアリン酸アミド）、エチレンビス（ミスチリン酸アミド）、エチレンビス（ステアリン酸アミド）等が挙げられる。一価又は多価アルコールと高級脂肪族カルボン酸とのエステルとしては、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、高級アルコール脂肪酸エステル等が挙げられ、グリセリン脂肪酸エステルとしては、モノグリセライド、ジグリセライド又はモノグリセライドとジグリセライドの混合物が挙げられ、具体的にはラウリン酸モノグリセライド、パルミチン酸モノグリセライド、ステアリン酸モノグリセライド、オレイン酸モノグリセライド、ベヘニン酸モノグリセライド、リシノレイン酸モノグリセライド、パルミチン酸モノ・ジグリセライド又はステアリン酸モノ・ジグリセライド等が挙げられる。ソルビタン脂肪酸エステルとしては、ラウリン酸ソルビタンエステル、パルミチン酸ソルビタンエステル、ステアリン酸ソルビタンエステル、オレイン酸ソルビタンエステル、ラウリン酸ソルビタンエステルが挙げられ、ポリグリセリン脂肪酸エステルとしては、ステアリン酸ポリグリセライド、オレイン酸ポリグリセライド等が挙げられ、プロピレングリコール脂肪酸エステルとしては、プロピレングリコールモノラウレート、プロピレングリコールモノパルミテート、プロピレングリコールモノステアレート、プロピレングリコールモノオレート、プロピレングリコールモノベヘネート等が挙げられ、高級アルコール脂肪酸エステルとしては、ステアリルステアレート等が挙げられる。

【0028】

上記（D）成分の中でも特に高級脂肪族カルボン酸であるステアリン酸が好ましく使用される。

【0029】

上記の（D）成分は、（A）成分及び（B）成分の合計100質量部に対して好ましくは0.01～10質量部使用される。0.01質量部未満の使用では、添加した効果が発現されず、10質量部を超えて使用しても樹脂の物性をかえって低下させるため好ましくない。

【0030】

本発明の難燃剤組成物は (A) ~ (D) 成分を各々粉碎してから混合する方法、又は混合してから粉碎する方法のどちらでも構わないが、最終的に難燃剤組成物として使用する際に平均粒径は $50\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $30\ \mu\text{m}$ 以下のものが好適である。

【0031】

本発明の難燃剤組成物は、合成樹脂に配合させることにより、合成樹脂に優れた難燃効果を付与する。

【0032】

本発明に用いられる合成樹脂としては、ポリプロピレン、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖低密度ポリエチレン、ポリブテン-1、ポリ-3-メチルペンテン等の α -オレフィン重合体又はエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体等のポリオレフィン及びこれらの共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、塩化ゴム、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-エチレン共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン-酢酸ビニル三元共重合体、塩化ビニル-アクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル-マレイン酸エステル共重合体、塩化ビニル-シクロヘキシルマレイミド共重合体等の含ハロゲン樹脂、石油樹脂、クマロン樹脂、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、スチレン及び／又は α -メチルスチレンと他の単量体（例えば、無水マレイン酸、フェニルマレイミド、メタクリル酸メチル、ブタジエン、アクリロニトリル等）との共重合体（例えば、AS樹脂、ABS樹脂、MBS樹脂、耐熱ABS樹脂等）、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリエチレンテレフタレート及びポリブチレンテレフタレート等の直鎖ポリエステル、ポリフェニレンオキサイド、ポリカプロラクタム及びポリヘキサメチレンアジパミド等のポリアミド、ポリカーボネート、ポリカーボネート/ABS樹脂、分岐ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンサルファイド、ポリウレタン、繊維素系樹脂等の熱可塑性樹脂及びこれらのブレンド物あるいはフェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等の熱

硬化性樹脂を挙げることができる。更に、イソpreneゴム、ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、スチレン-ブタジエン共重合ゴム等のエラストマーであってもよい。これらの合成樹脂の中でも特に難燃化の困難とされるポリオレフィン系樹脂、特にポリエチレン系樹脂及びポリプロピレン系樹脂は、本発明の難燃剤の添加により、難燃性樹脂組成物として好適に使用される。

【0033】

これらの合成樹脂としては、密度、軟化点、溶媒への不溶分の割合、立体規則性の程度、触媒残渣の有無、原料となるオレフィンの種類や配合比率、重合触媒の種類（例えば、ルイス酸触媒、メタロセン触媒等）等により本発明の効果の程度に差異はあるものの、いずれにおいても有効である。

【0034】

本発明の難燃性樹脂組成物において、上記難燃剤組成物の含有量は、上記合成樹脂100質量部に対して、好ましくは5～50質量部、さらに好ましくは10～40質量部である。

【0035】

さらに本発明に係る難燃性樹脂組成物において、燃焼時の樹脂垂れ（ドリップ）を防止するために必要に応じてドリップ防止剤としてポリテトラフルオロエチレン又は酸化チタンを配合してもよい。ポリテトラフルオロエチレン又は酸化チタンの配合量は、合成樹脂100質量部に対して好ましくは0.01～5質量部使用される。0.01質量部未満の使用では凝集防止剤としての効果が発現されず、5質量部を超えて使用しても樹脂の物性をかえって低下させるため好ましくない。

【0036】

本発明の難燃性樹脂組成物は、必要に応じて、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤等により安定化することが好ましい。

【0037】

上記フェノール系酸化防止剤としては、例えば、2,6-ジ第三ブチル-p-クレゾール、2,6-ジフェニル-4-オクタデシロキシフェノール、ジステア

リル (3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ホスホネート、1, 6-ヘキサメチレンビス [(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸アミド]、4, 4'-チオビス (6-第三ブチル-m-クレゾール)、2, 2'-メチレンビス (4-メチル-6-第三ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス (4-エチル-6-第三ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス (6-第三ブチル-m-クレゾール)、2, 2'-エチリデンビス (4, 6-ジ第三ブチルフェノール)、2, 2'-エチリデンビス (4-第二ブチル-6-第三ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5-トリス (2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-第三ブチルベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -2, 4, 6-トリメチルベンゼン、2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-アクリロイルオキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル) フェノール、ステアリル (3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、テトラキス [3-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸メチル] メタン、チオジエチレングリコールビス [(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1, 6-ヘキサメチレンビス [(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、ビス [3, 3-ビス (4-ヒドロキシ-3-第三ブチルフェニル) ブチリックアシッド] グリコールエステル、ビス [2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル) フェニル] テレフタレート、1, 3, 5-トリス [(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシエチル] イソシアヌレート、3, 9-ビス [1, 1-ジメチル-2-{(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシエチル}] -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン、トリエチレングリコールビス [(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオネート] 等が挙げられ、合成樹脂 100 質量部に対して、好ましくは 0.001~10 質量部、より好ましくは 0.05~5 質量部が用いられる

【0038】

上記リン系酸化防止剤としては、例えば、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス〔2-第三ブチル-4-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニルチオ)-5-メチルフェニル〕ホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチルジフェニルホスファイト、ジ(デシル)モノフェニルホスファイト、ジ(トリデシル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ第三ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4,6-トリ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(トリデシル)イソプロピリデンジフェノールジホスファイト、テトラ(トリデシル)-4,4'-n-ブチリデンビス(2-第三ブチル-5-メチルフェノール)ジホスファイト、ヘキサ(トリデシル)-1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル)ブタントリホスファイト、テトラキス(2,4-ジ第三ブチルフェニル)ビフェニレンジホスホナイト、9,10-ジハイドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、2,2'-メチレンビス(4,6-第三ブチルフェニル)-2-エチルヘキシルホスファイト、2,2'-メチレンビス(4,6-第三ブチルフェニル)-オクタデシルホスファイト、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ第三ブチルフェニル)フルオロホスファイト、トリス(2-〔(2,4,8,10-テトラキス第三ブチルジベンゾ〔d,f〕〔1,3,2〕ジオキサホスフェピン-6-イル)オキシ〕エチル)アミン、2-エチル-2-ブチルプロピレングリコールと2,4,6-トリ第三ブチルフェノールのホスファイト等が挙げられ、合成樹脂100質量部に対して、好ましくは0.001~10質量部、より好ましくは0.05~5質量部が用いられる。

【0039】

上記チオエーテル系酸化防止剤としては、例えば、チオジプロピオン酸ジラウ

リル、チオジプロピオン酸ジミリスチル、チオジプロピオン酸ジステアリル等のジアルキルチオジプロピオネート類及びペンタエリスリトールテトラ (β -アルキルメルカプトプロピオン酸エステル類が挙げられ、合成樹脂100質量部に対して、好ましくは0.001~10質量部、より好ましくは0.05~5質量部が用いられる。

【0040】

上記紫外線吸収剤としては、例えば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、5, 5'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン)等の2-ヒドロキシベンゾフェノン類；2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ第三ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-第三ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-第三オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジクミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス(4-第三オクチル-6-(ベンゾトリアゾリル)フェノール)、2-(2'-ヒドロキシ-3'-第三ブチル-5'-カルボキシフェニル)ベンゾトリアゾール等の2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール類；フェニルサリシレート、レゾルシノールモノベンゾエート、2, 4-ジ第三ブチルフェニル-3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2, 4-ジ第三アミルフェニル-3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート類；2-エチル-2'-エトキシオキサニリド、2-エトキシ-4'-ドデシルオキサニリド等の置換オキサニリド類；エチル- α -シアノ- β , β -ジフェニルアクリレート、メチル-2-シアノ-3-メチル-3-(p-メトキシフェニル)アクリレート等のシアノアクリレート類；2-(2-ヒドロキシ-4-オクトキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)-s-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)-4, 6-ジフェニル-s-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4

ープロポキシ-5-メチルフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)-s-トリアジン等のトリアリールトリアジン類が挙げられ、合成樹脂100質量部に対して、好ましくは0.001~30質量部、より好ましくは0.05~10質量部が用いられる。

【0041】

上記ヒンダードアミン系光安定剤としては、例えば、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルステアレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルステアレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-オクトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)・ジ(トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)・ジ(トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 4, 4-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-ブチル-2-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロネート、1-(2-ヒドロキシエチル)-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノール/コハク酸ジエチル重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-モルホリノ-s-トリアジン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-第三オクチルアミノ-s-トリアジン重縮合物、1, 5, 8, 12-テトラキス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル]-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 5, 8, 12-テトラキス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリア

ジン-6-イル]-1, 5, 8-12-テトラアザドデカン、1, 6, 11-トリス〔2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル]アミノウンデカン、1, 6, 11-トリス〔2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル]アミノウンデカン等のヒンダードアミン化合物が挙げられ、合成樹脂100質量部に対して、好ましくは0.001~30質量部、より好ましくは0.05~10質量部が用いられる。

【0042】

本発明の難燃性樹脂組成物は、必要に応じてp-第三ブチル安息香酸アルミニウム、芳香族リン酸エステル金属塩、ジベンジリデンソルビトール類等の造核剤、帯電防止剤、金属石鹸、ハイドロタルサイト、トリアジン環含有化合物、金属水酸化物、ホスフェート系難燃剤、その他無機リン、ハロゲン系難燃剤、シリコン系難燃剤、充填剤、顔料、滑剤、凝集防止剤、発泡剤等を添加してもよい。

【0043】

上記トリアジン環含有化合物としては、例えば、メラミン、アンメリン、ベンズグアナミン、アセトグアナミン、フタロジグアナミン、メラミンシアヌレート、ピロリン酸メラミン、ブチレンジグアナミン、ノルボルネンジグアナミン、メチレンジグアナミン、エチレンジメラミン、トリメチレンジメラミン、テトラメチレンジメラミン、ヘキサメチレンジメラミン、1, 3-ヘキシレンジメラミン等が挙げられる。

【0044】

上記金属水酸化物としては、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化亜鉛等が挙げられる。

【0045】

また、本発明の難燃性樹脂組成物の用途としては、特に限定されないが、例えば、難燃性ポリプロピレン樹脂組成物は、機械機構部品、電気・電子部品、自動車部品として有用に用いることができる。例えば、各種ギヤー、各種ケース、センサー、LEPランプ、コネクタ、ソケット、抵抗器、リレーケース、スイッ

チ、コイルボビン、コンデンサー、バリコンケース、光ピックアップ、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント配線板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドフォン、小型モーター、磁気ヘッドベース、パワーモジュール、ハウジング、半導体装置、液晶装置、FDDキャリッジ、FDDシャーシ、モーターブラッシュホルダー、パラボラアンテナ、コンピューター関連部品等に代表される電気・電子部品；VTR部品、テレビ部品、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器部品、電子レンジ部品、音響部品、オーディオ・レーザーディスク・コンパクトディスク等の音声機器部品、照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサ部品等に代表される家庭、事務電気製品部品、オフィスコンピューター関連部品、電話機関連部品、ファクシミリ関連部品複写機関連部品、洗浄用治具、オイルレス軸受、船尾軸受、水中軸受、等の各種軸受、モーター部品、ライター、タイプライター等に代表される機械関連部品、顕微鏡、双眼鏡、カメラ、時計等に代表される光学機器、精密機械関連部品；オルタネーターターミナル、オルタネーターコネクター、ICレギュレーター、ポテンショメーターベース、排気ガスバルブ等の各種バルブ、燃料関係・排気系・吸気系各種パイプ、エアーインテークノズルスノーケル、インテークマニホールド、燃料ポンプ、エンジン冷却水ジョイント、キャブレターメインボディー、キャブレタースパーサー、排気ガスセンサー、冷却水センサー、油温センサー、ブレーキパットウェアセンサー、スロットルポジションセンサー、クランクシャフトポジションセンサー、エアーフローメーター、ブレーキパット磨耗センサー、エアコン用サーモスタットベース、暖房温風フローコントロールバルブ、ラジエーターモーター用ブラッシュホルダー、ウォーターポンプインペラー、タービンペイン、ワイパーモーター関係部品、デュストリビュター、スタータースイッチ、スターターリレー、トランスミッション用ワイヤーハーネス、ウインドウオッシャーノズル、エアコンパネルスイッチ基板、燃料関係電磁気弁用コイル、ヒューズ用コネクター、ホーンターミナル、電装部品絶縁板、ステップモーターローター、ランプソケット、ランプリフレクター、ランプハウジング、ブレーキピストン、ソレノイドボビン、エンジンオイルフィルター、点火装置ケース、パソコン、プリンター、ディスプレイ、CRTディスプレイ、ファックス、コ

ピー、ワープロ、ノートパソコン、DVDドライブ、PDドライブ、フロッピー（登録商標）ディスクドライブ等の記憶装置のハウジング、リレー、スイッチ、ケース部材、トランス部材、コイルボビン等の電気・電子機器部品、自動車部品、機械部品、その他成形品、フィルム、フィラメント又は繊維等各種用途に幅広く用いることができる。

【0046】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に示す。但し、本発明は以下の実施例により何ら制限されるものではない。

【0047】

〔実施例1-1～1-13及び比較例1-1～1-5〕

下記表1～3に示す配合で難燃剤組成物を製造した。但し、ピロリン酸メラミン、ピロリン酸ピペラジン、ポリリン酸ピペラジンは以下の方法で製造した。

＜ピロリン酸メラミンの製造方法＞

ピロリン酸とメラミンをモル比1：1で反応させて製造した。

＜ピロリン酸ピペラジンの製造方法＞

ピロリン酸とピペラジンをモル比1：1で反応させて製造した。

＜ポリリン酸ピペラジンの製造方法＞

ポリリン酸（日本化学工業社製；「ポリリン酸107」）とピペラジンをモル比1：1でメタノール水溶液中で反応させてポリリン酸ピペラジンを製造した。

【0048】

＜粉碎品の製造方法＞

各試料をタブミキサーで30分混合し、ピンミル（奈良機械製作所社製；M4型自由粉碎機）で粉碎した。得られた難燃剤組成物の平均粒径（ μm ）を測定して表1～3に記載した。

【0049】

＜凝集防止能確認テスト＞

上記方法で得られた試験試料について製造初期の60メッシュパス率（％）のテスト及び50℃、荷重0.175 kg・cm⁻¹、1週間保存における60メッ

シュパス率 (%) のテストを行った。結果を表1～3に示した。

〔条件〕

装置：ホソカワミクロンTP-Eタイプ

試料：3 g

振動強度：ダイヤル5

【0050】

【表1】

	実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 1-3	実施例 1-4	実施例 1-5	実施例 1-6	実施例 1-7
ヒドリン酸マシ	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
ヒドリン酸ヒペラジン	60.0	—	—	—	—	—	—
ホリリン酸ヒペラジン	—	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
SiO ₂ (*1)	1.0	1.0	—	—	—	—	1.0
SiO ₂ (*2)	—	—	1.0	—	—	—	—
SiO ₂ (*3)	—	—	—	1.0	—	—	—
TiO ₂	—	—	—	—	1.0	—	—
ZnO ₂	—	—	—	—	—	1.0	—
ステアリン酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.8
平均粒径 μm	4.1	4.7	3.8	4.9	4.6	4.7	4.9
60 メッシュパス率 (%) 初期値	99.4	98.6	99.6	97.2	96.3	97.0	99.8
50℃、1週間後 60 メッシュパス率 (%)	99.3	98.5	98.5	96.4	95.6	96.8	98.4

*1：アエロジル(株)製「AEROSIL R972」

*2：アエロジル(株)製「AEROSIL R974」

*3：アエロジル(株)製「AEROSIL 200」

【0051】

【表 2】

	実施例 1-8	実施例 1-9	実施例 1-10	実施例 1-11	実施例 1-12	実施例 1-13
ポリリン酸アンモニウム(*4)	—	—	—	—	—	40.0
ポリリン酸メラミン	40.0	50.0	40.0	40.0	40.0	—
ポリリン酸ジペラジン	—	—	60.0	60.0	60.0	60.0
ポリリン酸ジペラジン	60.0	50.0	—	—	—	—
SiO ₂ (*2)	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ステアリン酸	0.8	0.5	—	—	—	0.5
ステアリン酸カルシウム	—	—	0.5	—	—	—
エチレンビス(ステアリン酸アミド) (*5)	—	—	—	0.5	—	—
ステアリン酸モノグリセリンエステル (*6)	—	—	—	—	0.5	—
平均粒径 μm	3.9	4.0	4.1	4.3	4.2	4.5
60 メッシュパス率 (%) 初期値	96.6	98.8	98.6	97.9	98.9	98.8
50℃、1 週間後 60 メッシュパス率 (%)	95.7	97.6	97.4	96.7	96.9	96.7

* 4 : チッソ(株)社製「テラージュ C-70」

* 5 : 日本化成(株)社製「スリパックス E」

* 6 : 理研ビニル(株)社製「リケマール S100」

【0052】

【表 3】

	比較例 1-1	比較例 1-2	比較例 1-30	比較例 1-4	比較例 1-5
ホリン酸アモニウム	—	—	—	—	40.0
ピロリン酸メタリン	40.0	40.0	40.0	40.0	—
ピロリン酸ピペラジン	—	60.0	60.0	60.0	60.0
ホリン酸ピペラジン	60.0	—	—	—	—
SiO ₂ (+1)	1.0	1.0	—	—	1.0
ステアリン酸	—	—	0.5	—	—
平均粒径 (μm)	4.6	4.8	11.5	23.5	4.9
60 メッシュハース率 (%) 初期値	99.0	98.6	57.0	24.3	97.8
50℃、1 週間後 60 メッシュハース (%)	86.5	85.3	41.0	15.0	84.2

【0053】

〔実施例 2-1～2-6 及び比較例 2-1～2-6〕

ポリプロピレン樹脂（三井化学株式会社：射出成形用グレード）100質量部に、ステアリン酸カルシウム（滑剤）0.1質量部、テトラキス[3-（3，5-ジ第三ブチルー4-ヒドロキシフェニル）プロピオン酸メチル]メタン（フェノール系酸化防止剤）0.1質量部、ビス（2，6-ジ第三ブチルー4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト（リン系酸化防止剤）0.1質量部を配合して得られたポリプロピレン樹脂組成物（表4及び5に配合量記載）に、表4及び5に示される難燃剤組成物及び他の配合剤を配合して、200～230℃で押し出してペレットを製造し、これを使用して220℃で射出成型し、厚さ1.6mmの試験片を得た。但し、難燃剤組成物は50℃、荷重0.175 kg・cm⁻¹、1週間保存後における難燃剤組成物を使用した。

【0054】

<難燃性UL-94V試験>

長さ127mm、幅12.7mm、厚さ1.6mmの試験片を垂直に保ち、下端にバーナの火を10秒間接炎させた後で炎を取り除き、試験片に着火した火が消える時間を測定した。次に、火が消えると同時に2回目の接炎を10秒間開始し、1回目と同様にして着火した火が消える時間を測定した。また、落下する火種により試験片の下綿が着火するか否かについても同時に評価した。

【0055】

1回目と2回の燃焼時間、綿着火の有無等から上述のUL-94V規格にしたがって燃焼ランクをつけた。燃焼ランクはV-0が最高のものであり、以下にV-1、V-2となるにしたがって難燃性は低下する。但し、V-0~V-2のランクの何れにも該当しないものはNRとする。さらに酸素指数についても試験を行った。

【0056】

<成形品のブツの有無>

ラボプラストミルにて表4及び5に記載の配合による樹脂組成物を60g入れて200℃で40rpmの条件で10分間混合した。これを使用して200℃で射出成形して厚さ1mmの試験片を作成した。各試験片について凝集物の存在を確認した。凝集物が1個以上存在するものを有り、凝集物が確認されない試験片を無しとした。

【0057】

【表 4】

	実施例 2-1	実施例 2-2	実施例 2-3	実施例 2-4	実施例 2-5	実施例 2-6
ポリプロピレン樹脂 組成物	70.0	70.0	79.9	78.9	73.0	73.9
実施例 1-1 の難燃剤組成物	30.0	—	20.0	—	—	—
実施例 1-2 の難燃剤組成物	—	30.0	—	21.0	26.0	—
実施例 1-13 の難燃剤組成物	—	—	—	—	—	26.0
(金属酸化物) TiO ₂	—	—	—	—	1.0	—
PTFE	—	—	0.1	0.1	—	0.1
UL-94V (1.6mm)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
酸素指数	37.0	36.5	28.5	29.0	35.0	32.5
成形物の状態 (ブツの有無)	無し	無し	無し	無し	無し	無し

【0058】

【表 5】

	比較例 2-1	比較例 2-2	比較例 2-3	比較例 2-4	比較例 2-5	比較例 2-6
ポリプロピレン樹脂 組成物	70.0	70.0	78.9	78.9	78.9	73.9
比較例 1-1 の難燃剤組成物	30.0	—	—	—	—	—
比較例 1-2 の難燃剤組成物	—	30.0	21.0	—	—	—
比較例 1-3 の難燃剤組成物	—	—	—	21.0	—	—
比較例 1-4 の難燃剤組成物	—	—	—	—	21.0	—
比較例 1-5 の難燃剤組成物	—	—	—	—	—	26.0
(金属酸化物) TiO ₂	—	—	—	—	—	—
PTFE	—	—	0.1	0.1	0.1	0.1
UL-94V (1.6mm)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
酸素指数	36.5	36.0	29.0	29.0	29.0	32.0
成形物の状態 (ブツの有無)	有り	有り	有り	有り	有り	有り

【0059】

上記表 1～5 より明らかなように、本発明の特定の (A) 成分であるリン酸塩化合物 (a)、(B) 成分であるリン酸塩化合物 (b)、(C) 成分である二酸化ケイ素又は金属酸化物、及び (D) 成分である高級脂肪酸、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸アミド系化合物、一価又は多価アルコールと高級脂肪族カルボン酸のエステルから選ばれる少なくとも 1 種を必須成分とした実施例 1-1～1-13 の難燃剤組成物は、二次凝集がなく、さらに保存安定性にも優れており、ポリプロピレン樹脂に配合させた場合に、難燃性に優れ、さらに成形品にした場合、ブツが無く実用性にも問題がないことが確認できた (実施例 2-1～2-6)。

【0060】

【発明の効果】

本発明の特定のリン酸塩化合物（a）、リン酸塩化合物（b）、二酸化ケイ素又は金属酸化物、及び高級脂肪酸、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸アミド系化合物、一価又は多価アルコールと高級脂肪族カルボン酸エステルから選ばれる少なくとも1種を含有した難燃剤組成物は、二次凝集がなく、さらに合成樹脂に配合したとき、燃焼時に有害なガスを発生するハロゲン系難燃剤を用いることなく、少量の難燃剤で優れた難燃性を有する難燃性合成樹脂組成物を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 二次凝集がなく、さらに合成樹脂に配合したとき、燃焼時に有害なガスを発生するハロゲン系難燃剤を用いることなく、少量の難燃剤で優れた難燃性を付与することのできる難燃剤組成物及び該難燃剤組成物を含有してなる難燃性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 下記(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分を必須成分とする難燃剤組成物。

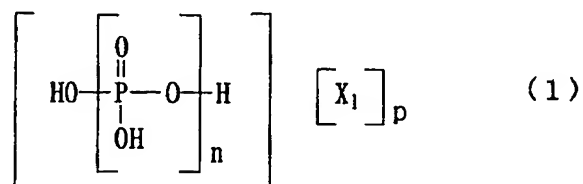
(A)成分: 下記一般式(1)で表されるリン酸塩化合物(a)

(B)成分: 下記一般式(3)で表されるリン酸塩化合物(b)

(C)成分: 二酸化ケイ素又は金属酸化物

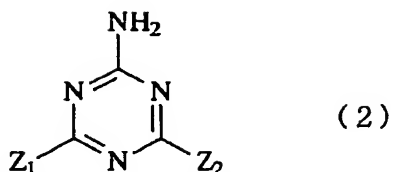
(D)成分: 高級脂肪族カルボン酸、高級脂肪族カルボン酸塩、脂肪酸アミド系化合物、一価又は多価アルコールと高級脂肪族カルボン酸とのエステルから選ばれる少なくとも1種

【化1】



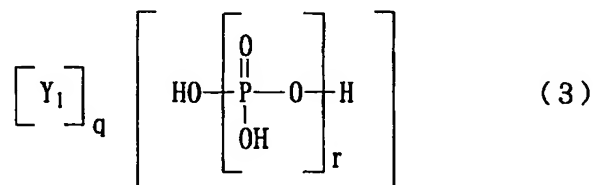
(式中、nは1~100の数を示し、X₁はアンモニア又は下記(2)で表されるトリアジン誘導体であり、0<p≤n+2を示す。)

【化2】



(式中、 Z_1 及び Z_2 は同一でも異なってもよく、 $-\text{NR}_5\text{R}_6$ 基〔ここで R_5 、 R_6 は同一又は異なって水素原子、炭素原子数1～6の直鎖もしくは分岐のアルキル基もしくはメチロール基〕、水酸基、メルカプト基、炭素数1～10の直鎖もしくは分岐のアルキル基、炭素原子数1～10の直鎖もしくは分岐のアルコキシ基、フェニル基及びビニル基からなる群より選ばれる基である。)

【化3】



(式中、 r は1～100を示し、 Y_1 は $[\text{R}_1\text{R}_2\text{N}(\text{CH}_2)_m\text{NR}_3\text{R}_4]$ 、ピペラジン又はピペラジン環を含むジアミンであり、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 はそれぞれ水素原子、炭素原子数1～5の直鎖又は分岐のアルキル基であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は同一の基であっても異なってもよく、 m は1～10の整数であり、 $0 < q \leq r + 2$ を示す。)

【選択図】 なし

特願 2002-182418

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[000000387]

1. 変更年月日

1990年 8月15日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

氏 名

旭電化工業株式会社